

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-171659

(43)Date of publication of application : 20.06.2003

(51)Int.Cl.

C09K 11/06  
C07D213/26  
H05B 33/14  
// C07F 15/00

(21)Application number : 2002-086099

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.03.2002

(72)Inventor : IKEHIRA HIDEYUKI  
KAMIOKA TAKAHIRO  
DOI HIDEJI  
KURITA YASUYUKI

(30)Priority

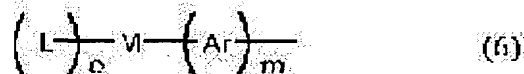
Priority number : 2001089623  
2001302909Priority date : 27.03.2001  
28.09.2001Priority country : JP  
JP

(54) POLYMERIC LIGHT EMITTER AND POLYMERIC LIGHT-EMITTING DEVICE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel light emitter which has a triplet light-emitting complex structure in the molecule and can form a light-emitting layer by coating.

SOLUTION: The polymeric light emitter has a number average molecular weight, in terms of polystyrene, of 103 to 108 and a metal complex structure which exhibits light emission from the excited triplet state in the main chain or in the side chain. The metal complex structure which exhibits light emission from the excited triplet state is a polymeric light emitter having a structure to be represented by formula (6) (wherein M is an atom having an atomic number of  $\geq 50$  and a metal capable of causing the interstate crossing between the singlet state and the triplet state by the spin-orbit interaction in the complex; Ar is a ligand which bonds M with at least one of a nitrogen atom, an oxygen atom, a carbon atom, a sulfur atom or a phosphorus atom; L is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a heterocyclic ligand or the like; m is an integer of 1-5; and o is an integer of 0-5).



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-171659

(P2003-171659A)

(43) 公開日 平成15年6月20日 (2003.6.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 3 K 0 0 7
C 0 7 D 213/26		C 0 7 D 213/26	4 C 0 5 5
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 4 H 0 5 0
// C 0 7 F 15/00		C 0 7 F 15/00	E

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2002-86099 (P2002-86099)	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成14年3月26日 (2002.3.26)	(72) 発明者	池平 秀行 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(31) 優先権主張番号	特願2001-89623 (P2001-89623)	(72) 発明者	上岡 隆宏 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
(32) 優先日	平成13年3月27日 (2001.3.27)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-302909 (P2001-302909)		
(32) 優先日	平成13年9月28日 (2001.9.28)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

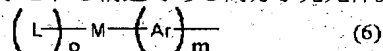
(54) 【発明の名称】 高分子発光体およびそれを用いた高分子発光素子

(57) 【要約】

【課題】 3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうる新規な発光体を提供する

【解決手段】 ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子発光体であって、該発光体はその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することを特徴とする高分子発光体。3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造が下記式

(6) で示される構造である高分子発光体。



(式中、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。Arは、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子である。Lは水素原子、アルキル基、アリール基、複素環配位子等である。mは、1～5の整数を示す。oは、0～5の整数を示す。)

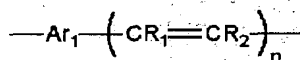
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3$ ～ $10^8$ である高分子発光体であって、該発光体がその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することを特徴とする高分子発光体。

【請求項2】その主鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子発光体。

【請求項3】その側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することを特徴とする請求項1に記載の高分子発光体。

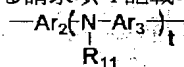
【請求項4】一般式(1)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の高分子発光体。



(1)

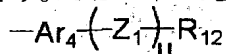
〔ここで、 $Ar_1$ は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。 $n$ は0または1である。〕

【請求項5】下記式(2)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項4記載の高分子発光体。



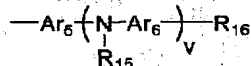
(2)

〔式中、 $Ar_2$ および $Ar_3$ はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基であり、 $Ar_2$ と $Ar_3$ は架橋しない。また、 $R_{11}$ は、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、下記(3)で示される基、または下記(4)で示される基を示す。 $t$ は1～4の整数である。〕



(3)

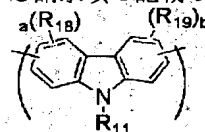
〔式中、 $Ar_4$ はアリーレン基または2価の複素環基である。 $R_{12}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、または下記式(4)で示される基を示す。 $Z_1$ は、 $-CR_{13}=CR_{14}-$ または $-C\equiv C-$ を表す。 $R_{13}$ および $R_{14}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。 $u$ は0～2の整数である。〕



(4)

〔式中、 $Ar_5$ および $Ar_6$ はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。また、 $R_{15}$ はアルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。 $R_{16}$ は水素原子、アルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。 $v$ は1～4の整数である。〕

【請求項6】下記式(5)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項4記載の高分子発光体。

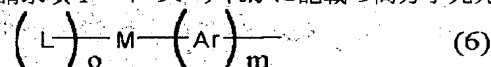


(5)

〔式中、 $R_{11}$ は前記と同じ。 $R_{18}$ および $R_{19}$ は芳香環上の置換基を表し、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基または、1価の複素環基を示す。 $a$ 、 $b$ はそれぞれ独立に0～3の整数であり、 $a$ または $b$ が2以上の時、各 $R_{18}$ または $R_{19}$ は同一であっても、異なってもよい。〕

【請求項7】一般式(1)、(2)または(5)で示される繰り返し単位と、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位との合計に対して、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位が0.01モル%以上10モル%以下であることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の高分子発光体。

【請求項8】3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造が下記式(6)で示される構造であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の高分子発光体。



〔式中、 $M$ は、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。 $Ar$ は、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上で $M$ と結合する配位子である。 $L$ は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環配位子、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子である。 $m$ は、1～5の整数を示す。 $o$ は、0～5の整数を示す。〕

【請求項9】上記式(6)で示される金属錯体構造を2種以上含むことを特徴とする請求項8記載の高分子発光体。

【請求項10】 $M$ がレニウム原子、オスミウム原子、イリジウム原子、白金原子、金原子、サマリウム原子、ユ

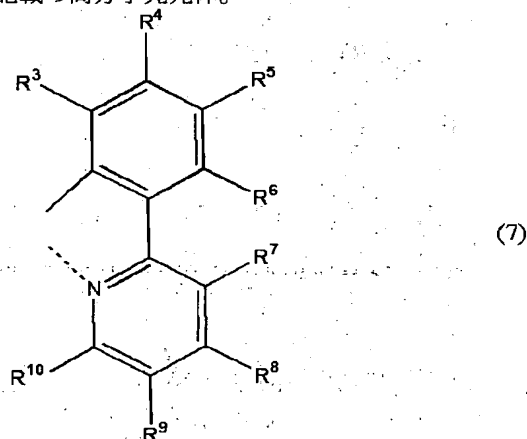
ーロピウム原子、ガドリニウム原子、テルビウム原子またはジスプロシウム原子であることを特徴とする請求項8または9記載の高分子発光体。

【請求項11】Mがイリジウム原子、白金原子、金原子またはユーロピウム原子であることを特徴とする請求項10記載の高分子発光体。

【請求項12】Mが、少なくとも1つの炭素原子と結合することを特徴とする請求項8～11のいずれかに記載の高分子発光体。

【請求項13】Arが、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または燐原子の何れか2つの原子で、Mと結合して5員環を形成する2座配位子である請求項8～12のいずれかに記載の高分子発光体。

【請求項14】Arが一般式(7)で示される2座配位子であることを特徴とする請求項8～13のいずれかに記載の高分子発光体。



〔式中、 $R^3 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、またはアリール基を示す。 $R^3 \sim R^{10}$  のうち少なくとも1つはポリマー鎖との結合基である。〕

【請求項15】 $X_1-A-X_2$  で示される単量体（ここに $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ基を示す。 $-A-$ は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位を示す。）と $X_3-D-X_4$  で示される単量体（ここに $X_3$ 、 $X_4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。 $D$ はA以外の繰り返し単位を示す。）とをNi触媒の存在下反応させることを特徴とする請求項4～14のいずれかに記載の高分子発光体の製造方法。

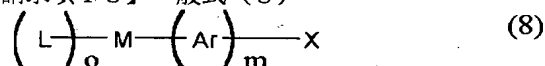
【請求項16】 $Y_1-A-Y_2$  で示される単量体（ここに $Y_1$ および $Y_2$ はそれぞれ独立にホウ酸基またはホウ酸エス

テル基を示す。）と、 $Z_1-D-Z_2$  で示される単量体

（ $Z_1$ 、 $Z_2$ はハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。 $D$ は前記と同じ。）とをPd触媒の存在下反応させることを特徴とする請求項4～14のいずれかに記載の高分子発光体の製造方法。

【請求項17】 $Y_3-D-Y_4$  で示される単量体（ここに $Y_3$ および $Y_4$ はそれぞれ独立にホウ酸基またはホウ酸エステル基である。 $D$ は前記と同じ。）と、 $Z_3-A-Z_4$  で示される単量体（ $Z_3$ 、 $Z_4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す）とをPd触媒の存在下反応させることを特徴とする請求項4～14のいずれかに記載の高分子発光体の製造方法。

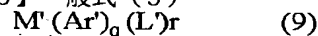
【請求項18】一般式(8)



（式中、L、M、Ar、m、oは、前記と同じ。Xは、ハロゲン原子、アリールスルホニルオキシ基、またはアルキルスルホニルオキシ基である。）で示されることを特徴とする錯体。

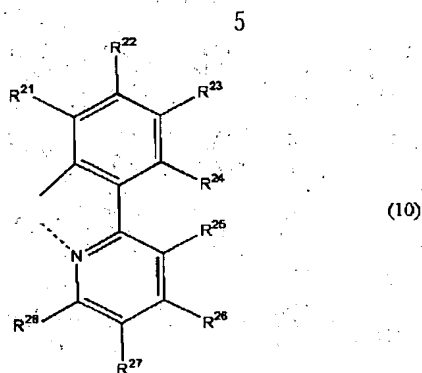
【請求項19】一般式(8)で表される錯体のXを全て水素原子とした錯体の1重項状態と3重項状態のエネルギーを、B3LYP法で計算したとき、1重項状態と3重項状態のエネルギーの差が6eV以下であることを特徴とする請求項18記載の錯体。

【請求項20】一般式(9)



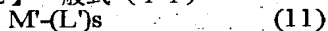
（式中、 $M'$ はイリジウム原子、白金原子または金原子を示す。Ar'は、窒素原子と炭素原子で $M'$ と結合して5員環を形成する2座配位子であって、少なくとも1つの酸素原子を有する2座配位子である。L'は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環配位子、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子である。L'が複数の場合、同一であっても異なってもよい。qは、1～3の整数を示す。rは、0～2の整数を示す。）で表されることを特徴とする請求項18記載の錯体。

【請求項21】Ar'が一般式(10)で示される2座配位子であることを特徴とする請求項20記載の錯体。



〔式中、 $R^3 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、またはアリール基を示す。 $R^3 \sim R^{10}$  のうち少なくとも1つは臭素原子である。〕

【請求項22】一般式(11)



(式中 $L'$ は、前記と同じ。 $s$ は、0～3の整数を示す。)で示される錯体と、



(式中、 $Ar'$ は前記と同じ。 $Ar'H$ は $Ar'$ の $M'$ と結合する炭素原子に水素原子が付加していることを意味する。)で示される化合物とを反応させることを特徴とする請求項20記載の錯体の製造方法。

【請求項23】陽極および陰極からなる電極間に、少なくとも発光層を有し、該発光層が、請求項1～14のいずれかに記載の高分子発光体を含むことを特徴とする高分子発光素子。

【請求項24】請求項23記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項25】請求項23記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項26】請求項23記載の高分子発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項27】請求項23記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

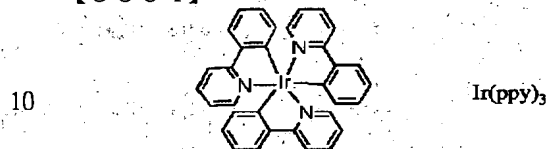
【発明の属する技術分野】本発明は、高分子発光体、その製造方法、その製造に用いる単量体となりうる錯体および該高分子発光体を用いた高分子発光素子(以下高分子LEDということがある。)に関する。

【0002】

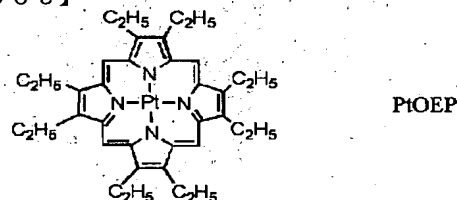
【従来の技術】発光素子の発光層に用いる発光材料として、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体(以下、3重項発光錯体ということがある)を発光層に用いた素子が発光効率が高いことが知られている。

【0003】3重項発光錯体としては、例えば、イリジウムを中心金属とする $Ir(ppy)_3$ 、(Appl.Phys.Lett., 75, 4 (1999))、白金を中心金属とする、 $PtOEP$ (Nature, 395, 151 (1998))、ユーロピウムを中心金属とする $Eu(TTA)_3phen$ (Jpn.J.Appl.Phys., 34, 1883 (1995))等が知られている。

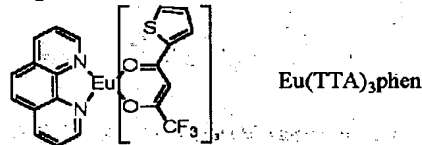
【0004】



【0005】



20 【0006】



【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公知の3重項発光錯体を用いて発光層を形成するのには、通常真空蒸着法等の方法しか使用されず、塗布法により発光層を形成することが難しかった。

【0008】本発明の目的は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、塗布法により発光層を形成しうる新規な発光体、その製造方法、その製造に用いる単量体となりうる新規な錯体および該発光体用いた発光素子を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子発光体であって、該発光体とその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する高分子発光体は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、該発光体を用いて塗布法により発光層を形成しうることを見出し、本発明に至った。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の高分子発光体はポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子発光体であって、該発光体とその主鎖または側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する高分子発光体である。

【0011】ここに3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造とは、3重項発光錯体から誘導された構造をいう。

【0012】本発明において、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造の母体である3重項発光錯体について説明する。3重項発光錯体とは通常重金属錯体であり、例えば、該錯体から燐光発光を発生し得る錯体をいう。ただし、この燐光発光に加えて蛍光発光が観測される錯体も含まれる。

【0013】3重項発光錯体としては、従来から低分子系のEL発光性材料として利用されてきたものであり、これらの材料は例えばNature, (1998), 395, 151, Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4, Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119, J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304, Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596, Syn. Met., (1998), 94(1), 103, Syn. Met., (1999), 99(2), 1361, Adv. Mater., (1999), 11(10), 852 に開示されている。

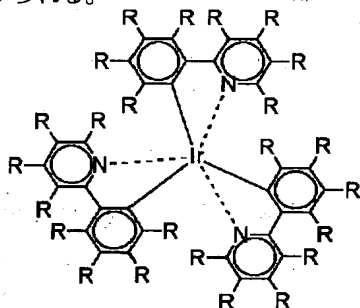
【0014】3重項発光錯体の中心金属としては、通常、原子番号5.0以上の原子で、該錯体にスピン-軌道相互作用があり、1重項状態と3重項状態間の項間差が起きうる金属である。

【0015】3重項発光錯体の中心金属としては、例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウムが特に好ましい。

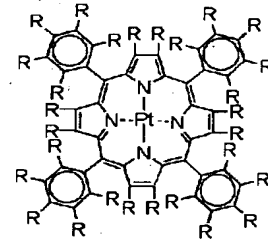
【0016】3重項発光錯体の配位子は、通常有機配位子であり、その炭素数は、通常4~60程度である。

【0017】3重項発光錯体の配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニルーピリジンおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニルーベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

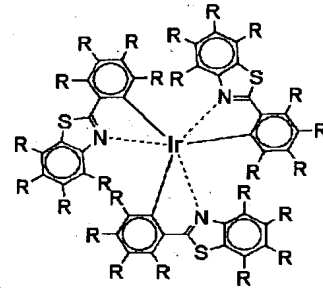
【0018】3重項発光錯体としては、例えば、以下のものがあげられる。



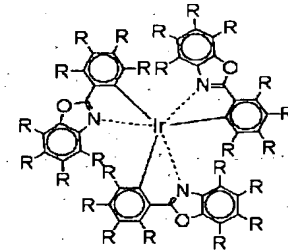
【0019】



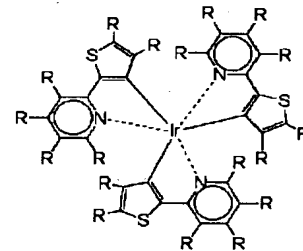
【0020】



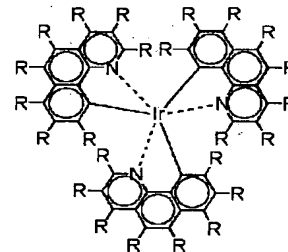
【0021】



【0022】



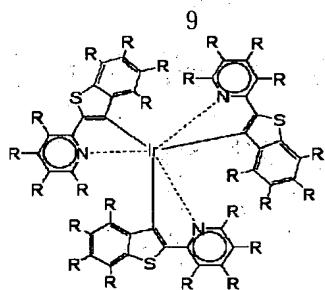
【0023】



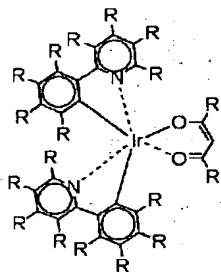
【0024】

(6)

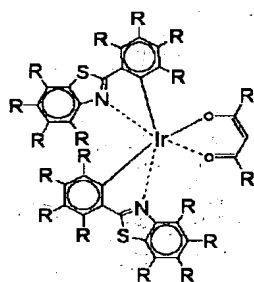
特開2003-171659



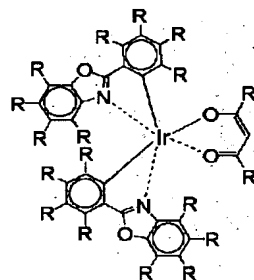
【0025】



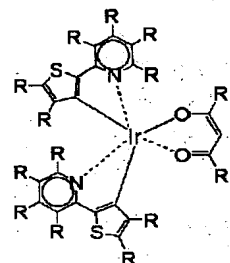
【0026】



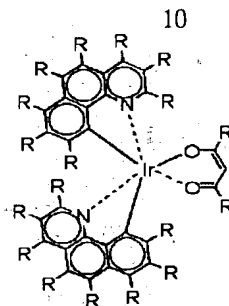
【0027】



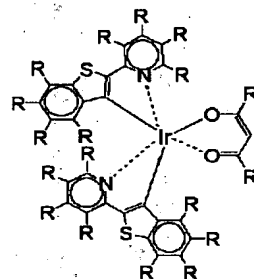
【0028】



【0029】

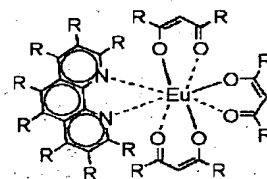


10 【0030】



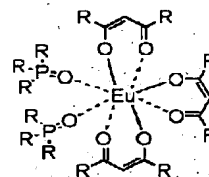
【0031】

20

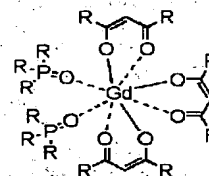


【0032】

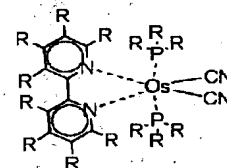
30



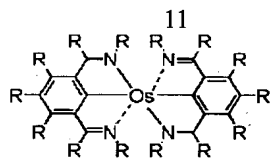
【0033】



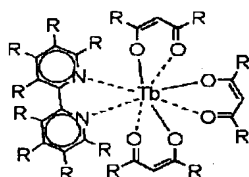
40 【0034】



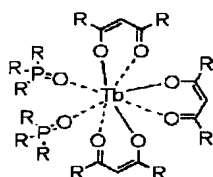
【0035】



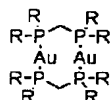
【0036】



【0037】



【0038】



【0039】ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリーロキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基およびシアノ基からなる群から選ばれる基を示す。溶媒への溶解性を高めるためには、が好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。

【0040】アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0041】アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニ

12

ルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0042】アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3, 7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0043】アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であ

り、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、i-プロピルシリル基、ブチルシリル基、i-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、i-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。

【0044】アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジア



チルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられ、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0045】アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基 ( $C_1 \sim C_{12}$  は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキル

フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基が好ましい。

【0046】アリールオキシ基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0047】アリールアルキル基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基が好ましい。

【0048】アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基が好ましい。

【0049】アリールアルケニル基は、炭素数は通常8~60程度であり、具体的にはcis-フェニルアルケニル基、trans-フェニルアルケニル基、cis-トリルアルケニル基、trans-トリルアルケニル基、cis-1-ナフチルアルケニル基、trans-1-ナフチルアルケニル基、cis-2-ナフチルアルケニル基、trans-2-ナフチルアルケニル基などが例示される。

【0050】アリールアルキニル基は、炭素数は通常8~60程度であり、具体的にはフェニルアルキニル基、トリルアルキニル基、1-ナフチルアルキニル基、2-ナフチルアルキニル基などが例示される。

【0051】アリールアミノ基は、炭素数は通常6~60程度であり、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ

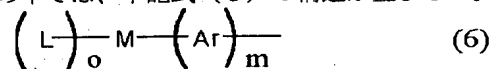
基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニルアミノ基、ジ ( $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル) アミノ基、ジ ( $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル) アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニルアミノ基、ジ ( $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル) アミノ基が好ましい。

【0052】1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は通常4~60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジル基が好ましい。

【0053】Rの例のうち、高分子発光体の溶媒への溶解性を高めるためには、1つ以上に環状または長鎖のあるアルキル鎖が含まれることが好ましくは、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3, 7-ジメチルオクチル基が例示される。また、2つの置換基が連結されて環を形成していても良い。さらに、アルキル鎖の一部の炭素原子がヘテロ原子を含む基で置き換えられていてもよく、それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

【0054】さらに、R中の、アリール基や複素環基は、それらがさらに1つ以上の置換基を有していてもよい。

【0055】3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造の中では、下記式(6)の構造が望ましい。



【0056】式中、Mは、原子番号50以上の原子で、スピン-軌道相互作用により本錯体において1重項状態と3重項状態間の項間交差が起きうる金属を示す。Mは例えば、レニウム、イリジウム、オスミウム、スカンジウム、イットリウム、白金、金、およびランタノイド類のユーロピウム、テルビウム、ツリウム、ディスプロシウム、サマリウム、プラセオジウム、ガドリニウムなどが挙げられ、イリジウム、白金、金、ユーロピウムが好ましく、イリジウムが特に好ましい。

【0057】Mは、少なくとも1つの炭素原子と結合することが望ましい。

【0058】Arは、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の1つ以上でMと結合する配位子であり、かつ、任意の位置でポリマーと結合する。

【0059】Arとしてはたとえば、ピリジン環、チオフェン環、ベンゾオキサゾール環などの複素環類やベンゼン環が結合して構成された配位子で、具体的には、フェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフ

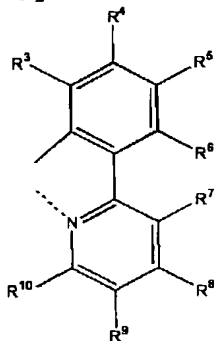
エン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン7,8,12,13,17,18-ヘキサキスエチル-21H,23H-ポルフィリンなどが例示され、これらに置換基を有していてもよい。

【0060】Arの置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基、1価の複素環基が挙げられ、その具体例としては上記R<sub>18</sub>およびR<sub>19</sub>において例示されるものと同様である。

【0061】中でもArが、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の何れか4つの原子でMと結合する4座配位子であることが好ましい。たとえば、4つのピロール環が環状につながった配位子として、具体的には、7,8,12,13,17,18-ヘキサキスエチル-21H,23H-ポルフィリンが挙げられる。

【0062】また、上記(6)式中、Arが、窒素原子、酸素原子、炭素原子、硫黄原子または磷原子の何れか2つの原子で、Mと結合して5員環を形成する2座配位子であることが望ましく、Mが少なくとも1つの炭素原子と結合するとさらに好ましく、Arが下記式(7)で示される2座配位子である時、より好ましい。

【0063】



(7)

(7)

式中、R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、またはアリール基を示す。R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>のうち少なくとも1つはポリマー鎖との結合基である。

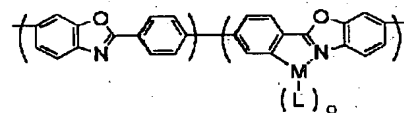
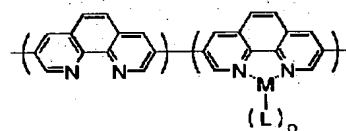
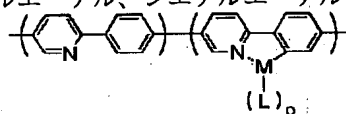
【0064】Lは水素原子、アルキル基、アリール基、

複素環配位子、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子である。mは、1~5の整数を示す。oは、0~5の整数を示す。

【0065】上記一般式(6)のLにおいて、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としてはフェニル基、トリル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、複素環配位子としては、0価でも1価でもよく、0価のものとしては例えば、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジンなどが例示され、1価のものとしては例えば、フェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾールなどが例示される。

【0066】カルボキシル基としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトキシ基、ナフテネート基または2-エチルヘキサノエート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては特に限定されるものではないが、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子等が挙げられる。アミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、ジイソプロピルアミド基、ジオクチルアミド基、ジデシルアミド基、ジドデシルアミド基、ビス(トリメチルシリル)アミド基、ジフェニルアミド基、N-メチルアニリドまたはアニリド基等が挙げられる。イミド基としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミド等が挙げられる。アルコキシ基としては特に限定されるものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基またはフェノキシ基等が挙げられる。アルキルメルカプト基としては特に限定されるものではないが、例えば、メチルメルカプト基、エチルメルカプト基、プロピルメルカプト基、ブチルメルカプト基またはフェニルメルカプト基等が挙げられる。カルボニル配位子としては、一酸化炭素やアセトン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンのジケトン類、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナート配位子などが例示される。アルケン配位子としては特に限定されるもの

ではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセンまたはデセン等が挙げられる。アルキン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレンまたはジフェニルアセチレン等が挙げられる。アミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリエチルアミンまたはトリブチルアミン等が挙げられる。イミン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾフェノンイミンまたはメチルエチルケトンイミン等が挙げられる。ニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、アセトニトリルまたはベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、*t*-ブチルイソニトリルまたはフェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィンまたはトリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリブチルホスフィンオキシドまたはトリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスファイト配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイトまたはトリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテル配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテルまた\*



【0071】3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその側鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖と結合を介して連結する場合を意味する。ここでいう結合とは、単結合、2重結合などの直接結合；酸素原子、硫黄原子、セレン原子などの原子を介した結合；またはメチレン基、アルキレン基、アリーレン基などの2価の結合基を介した結合を示す。中でも、共役のつながった側鎖に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有することが好ましい。

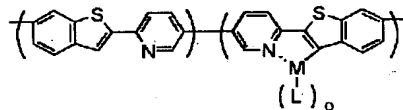
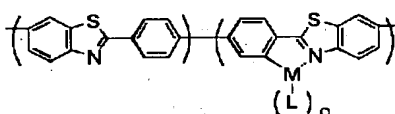
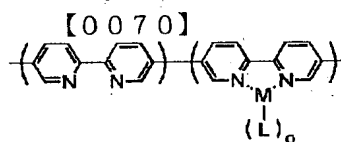
【0072】3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を側鎖に有している場合、該金属錯体構造の少なく

\*はテトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホン配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホンまたはジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、ジメチルスルホキシドまたはジブチルスルホキシド等が挙げられる。スルフィド配位子としては特に限定されるものではないが、例えば、エチルスルフィドまたはブチルスルフィド等が挙げられる。

【0067】本発明の高分子発光体は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有していてもよく、側鎖に有していてもよく、また、主鎖の末端に有していてもよい。

【0068】3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をその主鎖に有する高分子発光体とは、3重項励起状態から発光を示す錯体に配位した芳香環またはその縮環部が主鎖に含まれる場合、または主鎖に金属が含まれる場合を意味する。

【0069】また、本発明の高分子発光体の金属錯体構造に含まれる配位子のうち少なくとも1つが、高分子主鎖に含まれる繰返し単位と同一の構造を含む場合、金属含量を制御できる点で好ましい。すなわち、配位子の構造を主鎖に有する場合、高分子化合物を製造した後に錯体化をおこなうことにより、本発明の高分子発光体を製造することができる。具体的には、以下の構造が例示される。



とも1つの配位子に含まれる芳香族環と、高分子主鎖に含まれる芳香族環とが炭素-炭素単結合で連結されていることが望ましい。

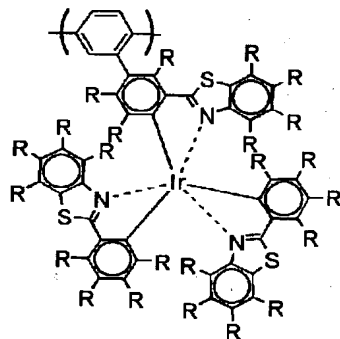
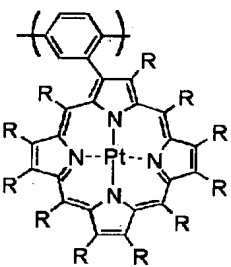
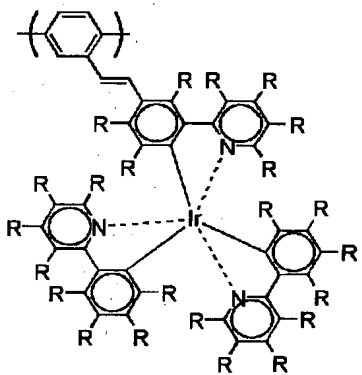
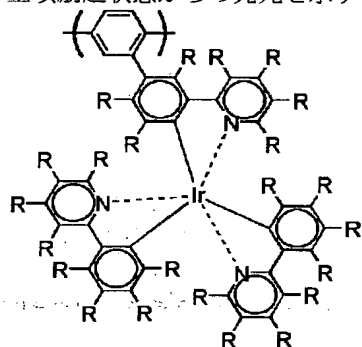
【0073】中でも、高分子発光体が共役系高分子発光体であるものが好ましい。ここに、共役系高分子発光体とはポリマーの主鎖骨格に沿って非局在 $\pi$ 電子対が存在している高分子発光体即ち、主鎖が共役系高分子である高分子発光体を意味する。この非局在電子としては、2重結合のかわりに不対電子または孤立電子対が共鳴に加わる場合もある。

【0074】本発明の1つの実施形態としては、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を2種類以上有

する高分子発光体すなわち、その主鎖、側鎖または末端のいずれか2つ以上に3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する高分子発光体である。それぞれの金属錯体構造は、互いに同じ金属を有していてもよいし、異なる金属を有していても良い。また、それぞれの金属錯体構造は、互いに異なる発光色を有していても良い。例えば、緑色に発光する金属錯体構造と、赤色に発光する金属錯体構造の両方が1つの高分子発光体に含まれている場合などが例示される。このとき、適度な量の金属錯体構造が含まれるように設計することにより、発光色

【0075】本発明の高分子発光体としては、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位を含むものが挙げられる。

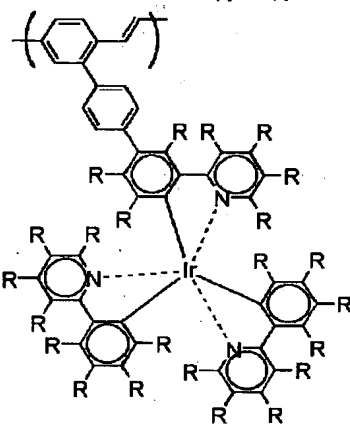
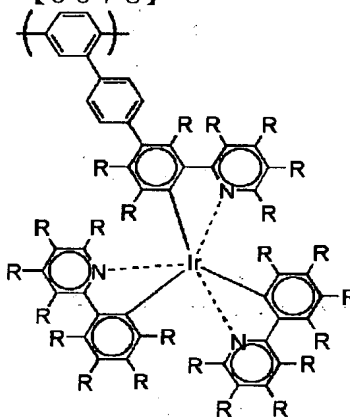
【0076】ここに、3重項励起状態からの発光を示す\*



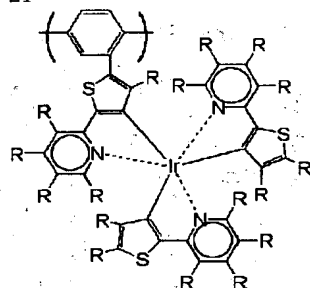
\* 金属錯体構造を有する繰り返し単位としては、上述の3重項発光錯体の配位子から二つの水素が脱離した残りの、結合手を持つ基が例示される。

【0077】また、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位として、後記式(1)の繰り返し単位のAr<sub>1</sub>の置換基またはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する1価の基であるもの等も挙げられる。ここに3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する1価の基とは、上述の3重項発光錯体の配位子から一つの水素が脱離した残りの結合手が1本の基である。上記式(1)の繰り返し単位のAr<sub>1</sub>の置換基等が3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する1価の基である繰り返し単位の具体例としては、例えば、下図のものが挙げられる。

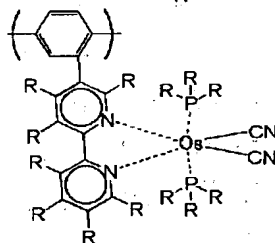
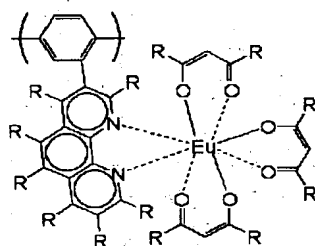
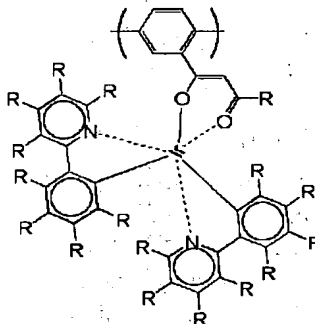
【0078】



21



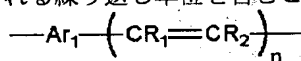
22



式中、Rは上記と同じである。

【0080】なお、本発明の高分子発光体は、主鎖の末端が3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する1価の基を有していても良い。

【0081】本発明の高分子発光体としては、一般式(1)で示される繰り返し単位を含むことが望ましい。



(1)

〔式中、Ar<sub>1</sub>は、アリーレン基または2価の複素環基を示す。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。nは0または1である。〕

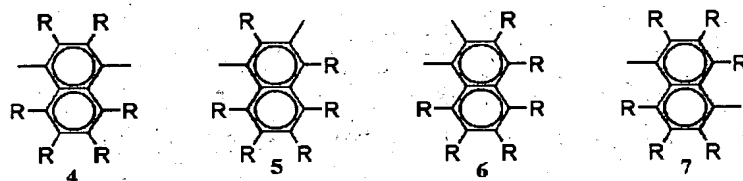
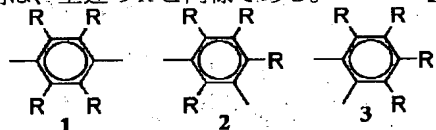
【0082】上記一般式(1)におけるAr<sub>1</sub>は、アリーレン基または2価の複素環基である。該Ar<sub>1</sub>はアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルシリル基、アルキルアミノ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アリールアミノ基、1価の複素環基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。該置換基の例は、上述のRと同様である。\*

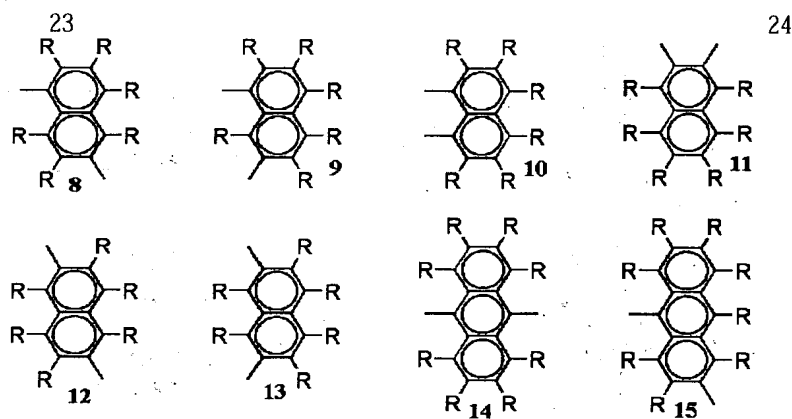
\* 該Ar<sub>1</sub>は高分子発光体の3重項発光を阻害しないものが好ましい。

20 【0083】Ar<sub>1</sub>としては、従来からEL発光性材料として利用されてきたすべての材料に含まれるアリーレン基または2価の複素環基であればよく、3重項発光を阻害しないモノマーであれば好ましい。これらの材料は例えば、W099/12989 W000/55927 W001/49769A1 W001/49768A2、W098/06773 US5,777,070 W099/54385 W000/463 21 US6,169,163B1に開示されている。

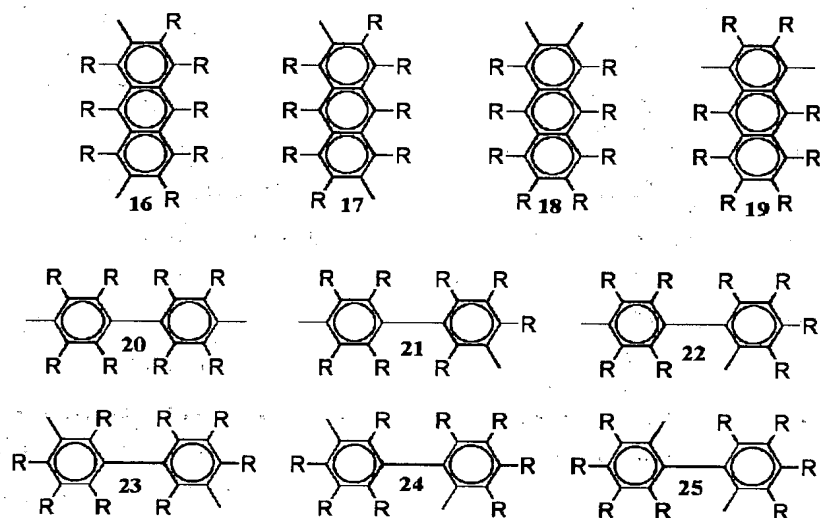
30 【0084】アリーレン基は、ベンゼン環、縮合環を持つもの、独立したベンゼン環または縮合環が2個直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれ、通常炭素数6~60、好ましくは6~20であり、フェニレン基(例えば、下図の式1~3)、ナフタレンジイル基(下図の式4~13)、アントラセニレン基(下図の式14~19)、ビフェニレン基(下図の式20~25)、トリフェニレン基(下図の式26~28)、縮合環化合物基(下図の式29~38)などが例示される。なおアリーレン基の炭素数には、置換基Rの炭素数は含まれない。

【0085】

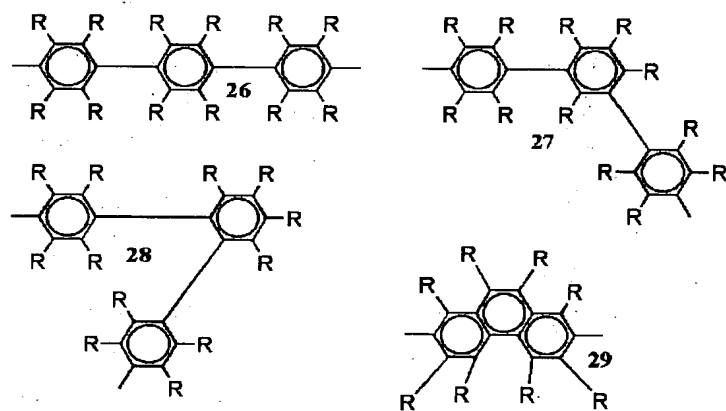




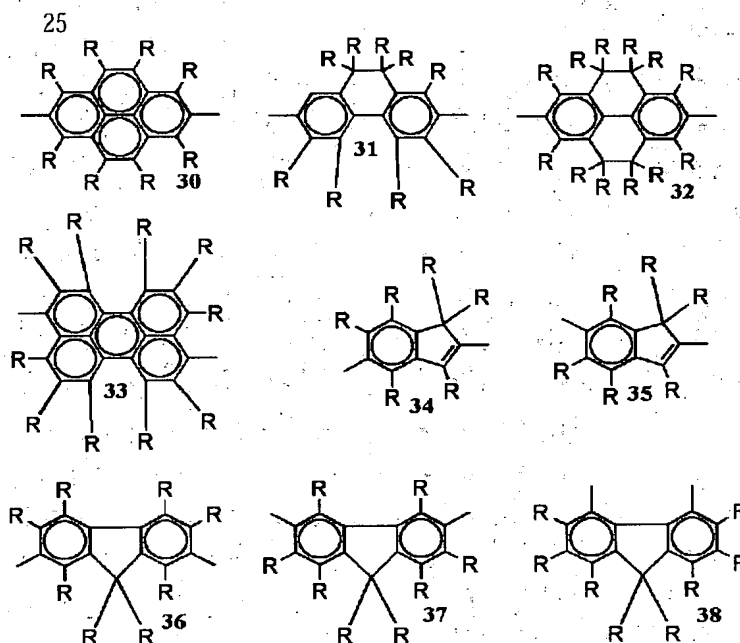
【0087】



【0088】



【0089】



【0090】本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、炭素数は、通常4～60、好ましくは4～20である。なお2価の複素環基の炭素数には、置換基の炭素数は含まれない。

【0091】ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。

【0092】2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

【0093】ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジンジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ピピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93）。また、窒素原子を含む式82～84のカル\*

\*バゾールやトリフェニルアミンジイル基などの芳香族アミンモノマーを有していることが発光効率の点で望ましい。

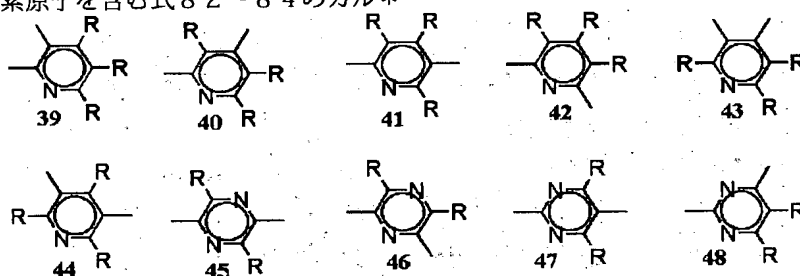
【0094】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）が挙げられる。

【0095】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～109）、ベンゾチアジアゾール-4,7-ジイル基やベンゾオキサジアゾール-4,7-ジイル基などが挙げられる。

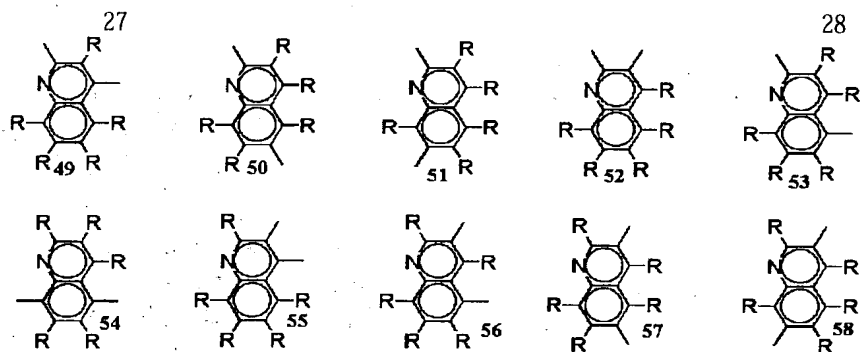
【0096】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子のα位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式110～118）が挙げられる。

【0097】ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子のα位でフェニル基に結合している基：（下図の式112～118）が挙げられる。

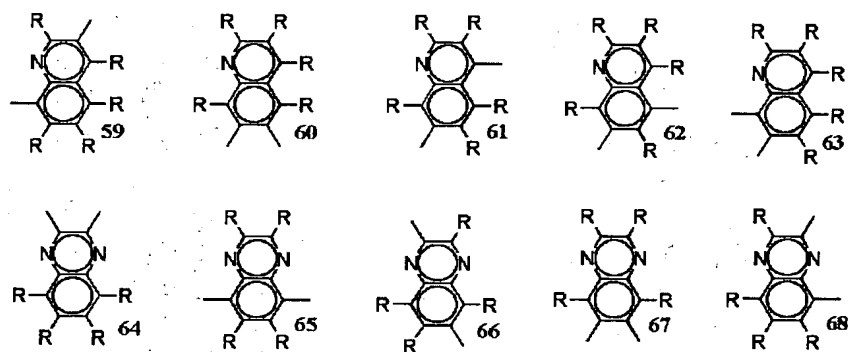
【0098】



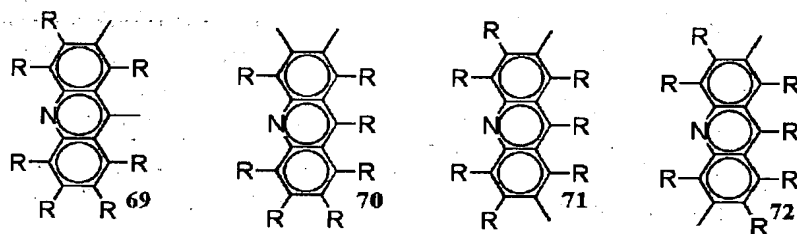
【0099】



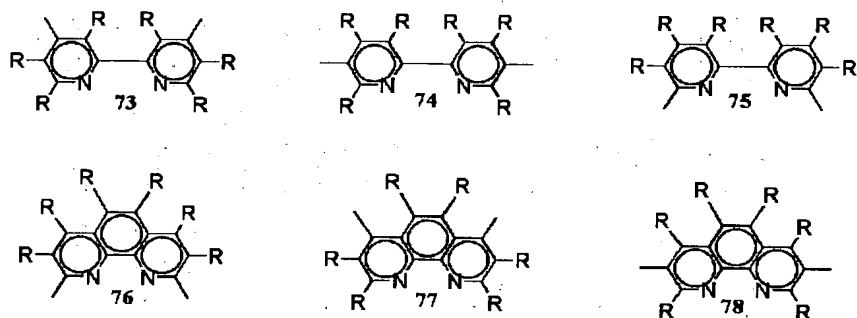
【0100】



【0101】

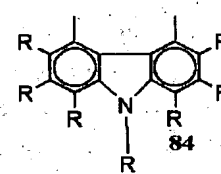
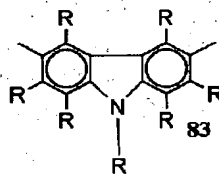
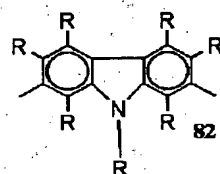
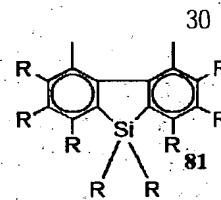
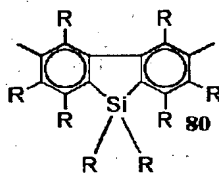
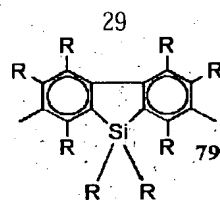


【0102】

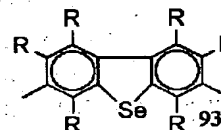
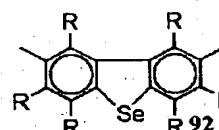
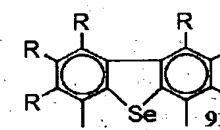
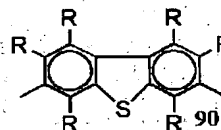
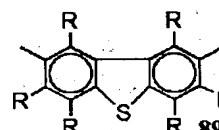
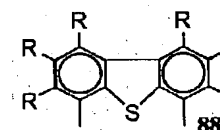
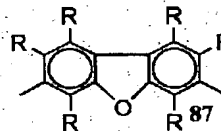
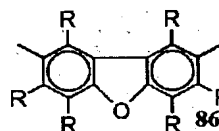
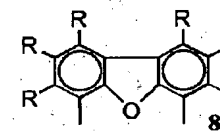


【0103】

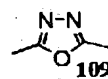
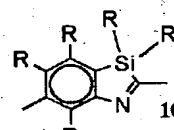
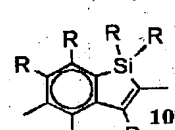
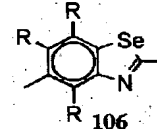
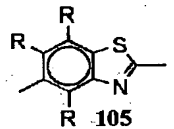
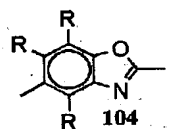
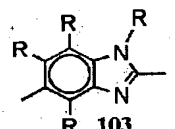
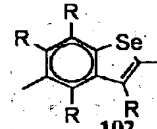
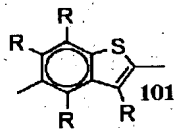
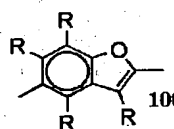
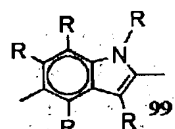
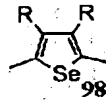
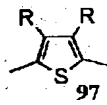
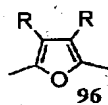
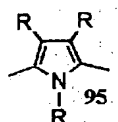
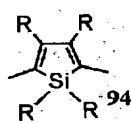




【0104】



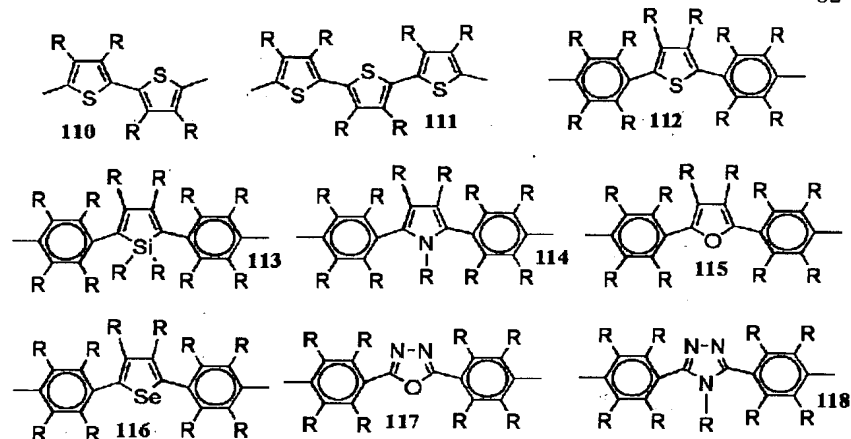
【0105】



【0106】

31

32



【0107】ここで、Rは、上述と同様の基を示す。

【0108】上記式(1)におけるnは0または1である。

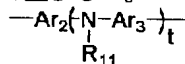
【0109】上記式(1)におけるR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。

【0110】R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>が、水素原子、シアノ基以外である場合について述べると、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ラウリル基などが挙げられ、メチル基、エチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が好ましい。

【0111】アリール基は、炭素数は通常6~60程度であり、具体的には、フェニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル基が好ましい。

【0112】1価の複素環基は、炭素数は通常4~60程度であり、具体的には、チエニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルピリジル基が好ましい。

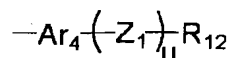
【0113】本発明の高分子発光体が、上記式(1)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位として、好ましくは、下記式(2)で示される繰り返し単位を含むことは、発光効率の点で望ましい。



(2)

【0114】式中、Ar<sub>2</sub>およびAr<sub>3</sub>はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基であり、Ar<sub>2</sub>とAr<sub>3</sub>は架橋しない。またR<sub>11</sub>は、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、下記(3)で示される基、または下記(4)で示される基を示す。tは1~4の整数である。

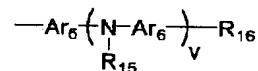
【0115】



(3)

式中、Ar<sub>4</sub>はアリーレン基または2価の複素環基である。R<sub>12</sub>は、水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、または下記式(4)で示される基を示す。Z<sub>1</sub>は、-CR<sub>13</sub>=CR<sub>14</sub>-または-C≡C-を表す。R<sub>13</sub>およびR<sub>14</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基またはシアノ基を示す。uは0~2の整数である。

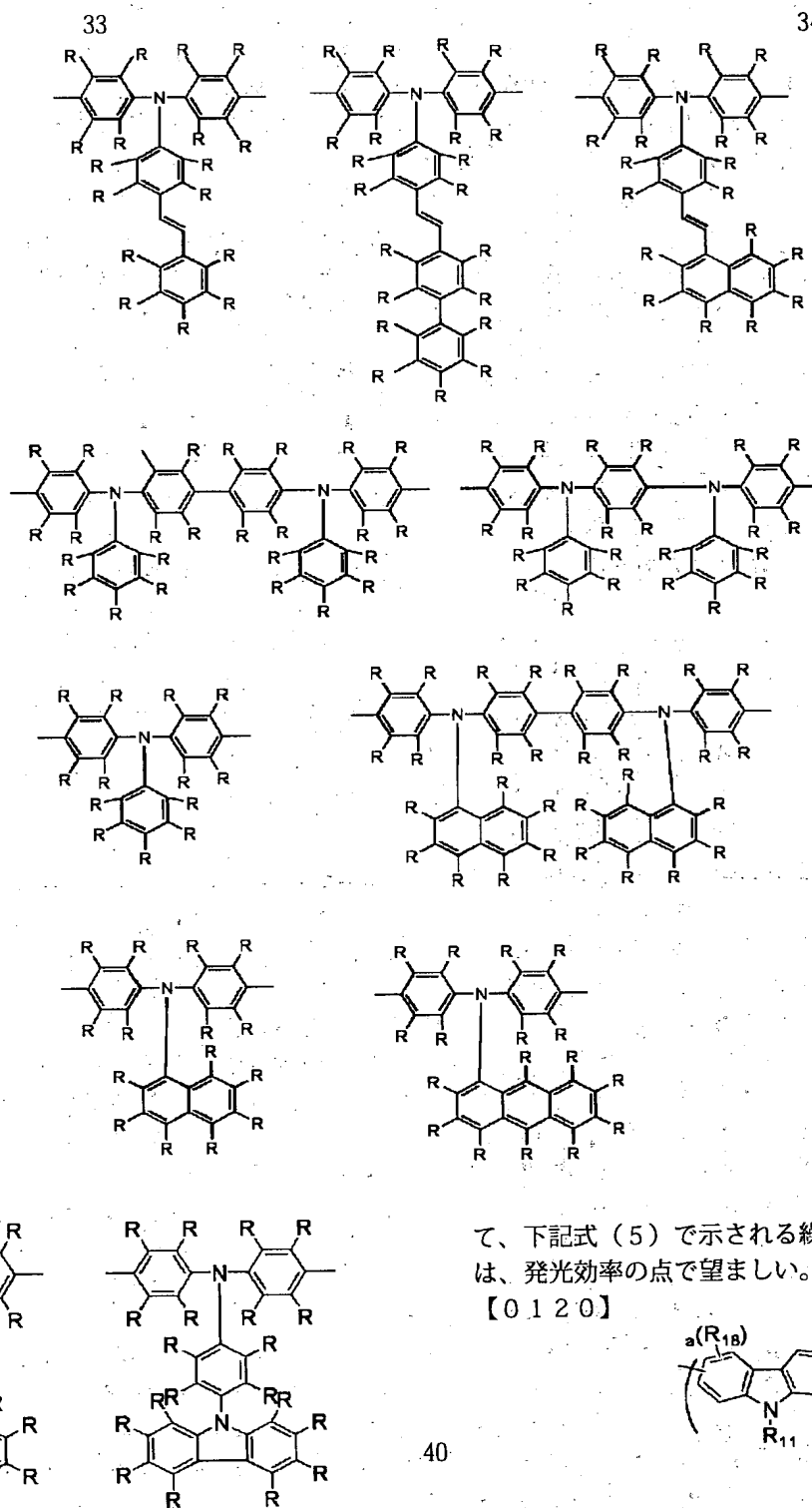
【0116】



(4)

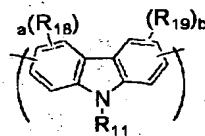
式中、Ar<sub>5</sub>およびAr<sub>6</sub>はそれぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基である。また、R<sub>15</sub>はアルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。R<sub>16</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基または1価の複素環基を示す。vは1~4の整数である。

【0117】上記式(2)で示される繰り返し単位の好ましい具体例としては、下図のものが挙げられる。



て、下記式(5)で示される繰り返し単位を含むことは、発光効率の点で望ましい。

【0120】



(5)

式中、 $R_{11}$  は前記と同じ。 $R_{18}$  および  $R_{19}$  は芳香環上の置換基を表し、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリール基または、1価の複素環基を示す。 $a$ 、 $b$  はそれぞれ独立に0~3の整数であり、 $a$  または  $b$  が2以上の時、各

式中、 $R$  は上記と同じ。

【0118】 $Ar_2 \sim Ar_6$  におけるアリーレン基、2価の複素環基としては、上記  $Ar_1$  に例示されるものと同様である。 $R_{11} \sim R_{16}$  におけるアルキル基、アリール基、1価の複素環基としては、上記  $R_1$  および  $R_2$  に例示されるものと同様である。

【0119】また、本発明の高分子発光体は、上記式(1)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位とし

R<sub>18</sub> または R<sub>19</sub> は同一であっても、異なってもよく、また、互いに結合して環を形成してもよい。

【0121】 R<sub>18</sub> および R<sub>19</sub> における1価の複素環基としては、上記 R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> に例示されるものと同様である。

【0122】 ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、よう素原子などが、アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、2,3,4-トリメチル-3-ペンチル基、2,4-ジメチル-3-ペンチル基などが、アルケニル基としては2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基などが、アラルキル基としてはベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基などが、アリールチオ基としてはチオフェニル基などが、アリールアルケニル基としてはトランスβスチリル基、3-フェニル-1-プロペニル基などが、環状アルケニル基としては、1-シクロヘキセニル基などが、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、t-ブトキシ基などが、アリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基、ジフェニルオキシ基などが、アルキルオキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基としてはベンジルオキシカルボニル基などが、アリールオキシカルボニル基としては、フェニルオキシカルボニル基などが、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フリル基などが、それぞれ例示される。

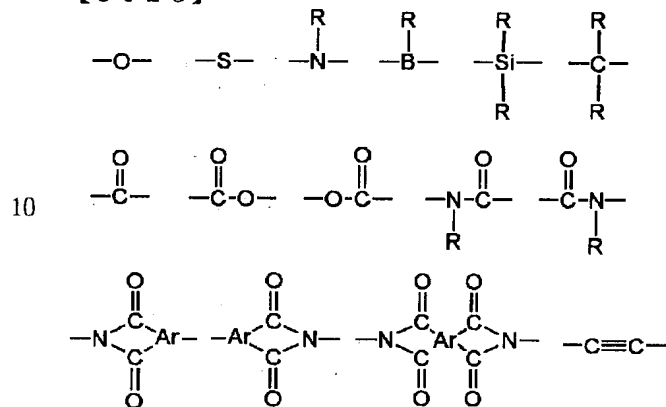
【0123】 本発明の高分子発光体の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていても良い。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、ビニレン基を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0124】 なお、本発明の高分子発光体は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式(1)、(2)または(5)で示される繰り返し単位および3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、式

(1)、(2)または(5)で示される繰り返し単位、3重項励起状態からの発光を示す錯体構造を有する繰り返し単位、他の繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。結合構造としては、以下に示すもの、以下示すものとビニレン基を組み合わせたもの、および以下に示すもののうち2つ以上を組み合わせたもの

などが例示される。ここで、Rは前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Arは炭素数6~60個の炭化水素基を示す。

【0125】



【0126】 本発明の高分子発光体は一般式(1)、(2)または(5)で示される繰り返し単位と、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位との合計に対して、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位を0.01モル%以上10モル%以下含むことが好ましい。

【0127】 また、該高分子発光体は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。発光の量子収率の高い高分子発光体を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。

【0128】 本発明の高分子発光体は、数平均分子量がポリスチレン換算で $10^3 \sim 10^6$ である。その繰り返し構造の合計数は、繰り返し構造やその割合によっても変わる。成膜性の点から一般には繰り返し構造の合計数が、好ましくは20~10000、さらに好ましくは30~10000、特に好ましくは50~5000である。

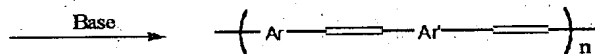
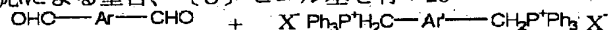
【0129】 また、薄膜からの発光を利用するので該高分子発光体は、固体状態で発光を有するものが好適に用いられる。

【0130】 該高分子発光体に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子発光体の構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0131】 本発明の高分子発光体は、3重項発光錯体から誘導された重合活性基を有する単量体を原料として使用して重合することにより製造することができる。また、重合条件下で、3重項発光錯体から誘導された重合

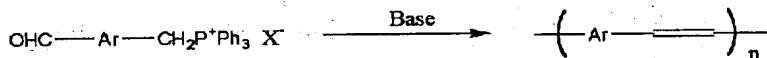
活性基を有する単量体が分解する可能性がある場合は、3重項発光錯体から誘導された重合活性基を有する単量体を原料として使用して重合して重合体を得、該重合体を、該3重項発光錯体の中心金属と反応させてもよい。ここで使われる重合活性基としては、重合方法により異なるが、例えば、ホルミル基、ホスホニウム基、臭素、よう素、塩素などのハロゲン原子、ビニル基、ハロメチル基、アセトニトリル基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基等のアルキルスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基等のアリールスルホニルオキシ基が

【0132】本発明の高分子発光体の製造方法としては、主鎖にビニレン基を有する場合には、3重項発光錯体から誘導された重合活性基を有する単量体と、必要に応じてその他の単量体を用いて、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法により製造し得る。すなわち、〔1〕アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩基を有する化合物とのWittig反応による重合、〔2〕アルデヒド基とホスホニウム塩基とを有する化合物のWittig反応による重合、〔3〕ビニル基を有する

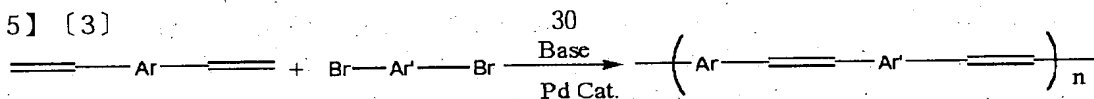


①

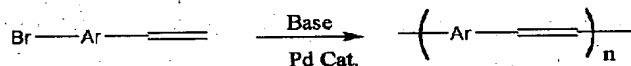
【0134】〔2〕



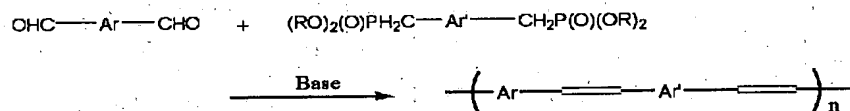
【0135】〔3〕



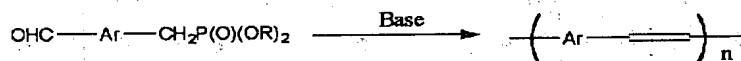
【0136】〔4〕



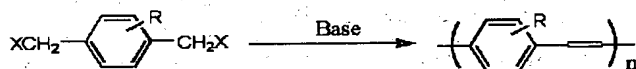
【0137】〔5〕



【0138】〔6〕



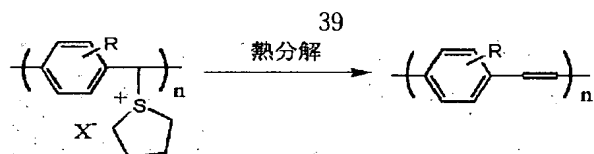
【0139】〔7〕



【0140】〔8〕

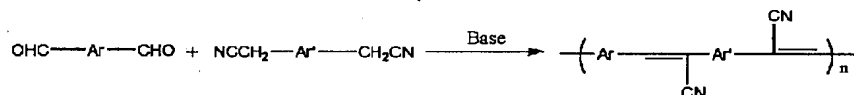
\* する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合〔4〕ビニル基とハロゲン原子とを有する化合物のHeck反応による重合、〔5〕ルデヒド基を有する化合物とアルキルホスホネート基を有する化合物とのHorner-Wadsworth-Emmons法による重合〔6〕アルデヒド基とアルキルホスホネート基とを有する化合物のHorner-Wadsworth-Emmons法による重合、〔7〕ハロゲン化メチル基を2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、〔8〕スルホニウム塩基を2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、〔9〕アルデヒド基を有する化合物とアセトニトリル基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合〔10〕アルデヒド基とアセトニトリル基とを有する化合物のKnoevenagel反応による重合などの方法、〔11〕アルデヒド基を2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。上記〔1〕～〔11〕の重合について以下に式で示す。

【0133】〔1〕

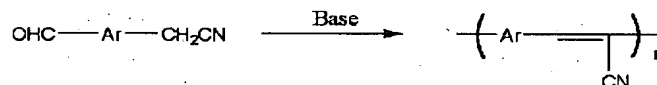


\* 【0141】 [9]

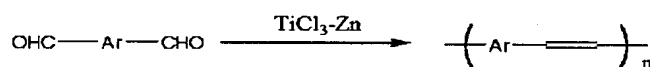
\*



【0142】 [10]



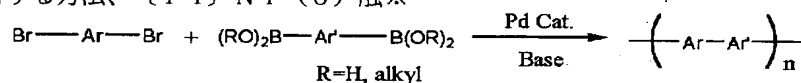
【0143】 [11]



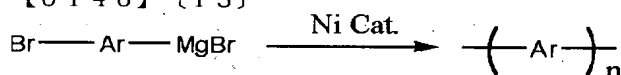
【0144】また、本発明の高分子発光体の製造方法としては、主鎖にビニレン基を有しない場合には、主鎖にビニレン基を有する場合には、3重項発光錯体から誘導された重合活性基を有する単量体と、必要に応じてその他の単量体を用いて、例えば【12】 Suzukiカップリング反応により重合する方法、【13】 Grignard反応により重合する方法、【14】 Ni(0)触媒

※媒により重合する方法、【15】 FeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは【16】 適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。上記【12】～【16】までの重合法について、以下に式で示す。

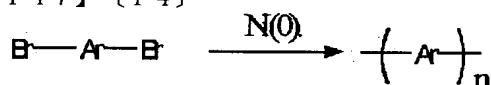
【0145】 [12]



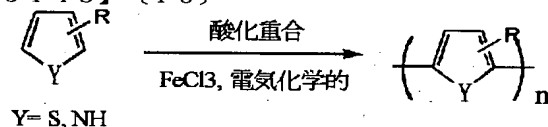
【0146】 [13]



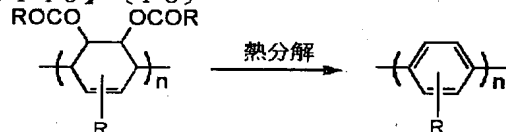
【0147】 [14]



【0148】 [15]



【0149】 [16]



【0150】これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Horner-Wadsworth-Emmons法による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反

応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。さらにSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法が原料の入手しやすさと重合反応操作の簡便さから好ましい。

【0151】単量体を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1965年、“オルガニック リアクションズ (Organic Reactions)”，第27巻，345-390頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1982年、“オルガニック シンセシス (Organic Syntheses)”，コレクティブ第6巻 (Collective Volume VI)，407-411頁，ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.)，1988年、ケミカル レビュー (Chem. Rev.)，第95巻，2457頁 (1995年)、ジャーナル オブ オルガノメタリックケミストリー (J. Organomet. Chem.)，第576

巻、147頁(1999年)、ジャーナル オブ プラクティカル ケミストリー(J. Prakt. Chem.), 第336巻、247頁(1994年)、マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム(Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 第12巻、229頁(1987年)などに記載の公知の方法を用いることができる。

【0152】有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。(但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。)

【0153】反応させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0154】本発明の高分子発光体を高分子LEDの発光材料として用いる場合、その純度が発光特性に影響を与えるため、重合前の単量体を蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したのちに重合することが好ましく、また合成後、再沈精製、クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすることが好ましい。

【0155】本発明の高分子発光体の製造方法において、それぞれの単量体は、一括混合して反応させてもよいし、必要に応じ、分割して混合してもよい。

【0156】より具体的に、反応条件について述べると、Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、単量体の官能基に対して当量以上、好ましくは1~3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間~40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間~24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%~溶解する最大濃度の範囲で適宜選択

すればよく、通常は、0.1wt%~20wt%の範囲である。Heck反応の場合は、パラジウム触媒を用い、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、単量体を反応させる。N、N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い、反応温度は、80~160℃程度、反応時間は、1時間から100時間程度である。

【0157】Suzukiカップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩を単量体に対して当量以上、好ましくは1~10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。溶媒としては、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50~160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し、環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。

【0158】Grignard反応の場合は、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル系溶媒中でハロゲン化合物と金属Mgとを反応させてGrignard試薬溶液とし、これと別に用意した単量体溶液とを混合し、ニッケルまたはパラジウム触媒を過剰反応に注意しながら添加した後に昇温して環流させながら反応させる方法が例示される。Grignard試薬は単量体に対して当量以上、好ましくは1~1.5当量、より好ましくは1~1.2当量用いる。これら以外の方法で重合する場合も、公知の方法に従って反応させることができる。

【0159】本発明の高分子発光体の製造方法は、 $X_1-A-X_2$ で示される単量体(ここに $X_1$ 、 $X_2$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシまたはアリールスルホニルオキシ基を示す。 $-A-$ は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰返し単位を示す。)と $X_3-D-X_4$ (ここに $X_3$ 、 $X_4$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。DはA以外の繰返し単位を示す。)とをNi触媒の存在下反応させる製造方法である。

【0160】また、本発明の高分子発光体の製造方法は、 $Y_1-A-Y_2$ (ここに $Y_1$ 、 $Y_2$ はそれぞれ独立にホウ酸基またはホウ酸エステル基を示す。)で示される単量体と、 $Z_1-D-Z_2$ で示される単量体( $Z_1$ 、 $Z_2$ はハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す。Dは前記と同じ。)とをPd触媒の存在下反応させる製造方法である。

【0161】さらに、本発明の高分子発光体の製造方法は、 $Y_3-D-Y_4$ (ここに $Y_3$ 、 $Y_4$ はそれぞれ独立にホウ

酸基またはホウ酸エステル基である。Dは前記と同じ。)で示される単量体と、 $Z_3-A-Z_4$ で示される単量体( $Z_1$ 、 $Z_2$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホニルオキシ基またはアリールスルホニルオキシ基を示す)とをPd触媒の存在下反応させる高分子発光体の製造方法である。

【0162】中でも、 $X_1-A-X_2$ で示される単量体、 $Y_1-A-Y_2$ で示される単量体または $Z_3-A-Z_4$ で示される単量体が単量体全体に対して、0.01モル%以上10モル%以下であることが好ましい。

【0163】上記において、 $-A-$ は、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造を有する繰り返し単位であり、具体的には構造式で例示すると、前記で例示の3重項発光錯体のRのうち、何れか2個が隣接する繰り返し単位との結合手となった2個の基等が挙げられる。

【0164】上記において、 $-D-$ は、 $-A-$ 以外の繰返し単位であり、具体的には、上記式(1)や(2)で示される構造が挙げられる。

【0165】 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ 、 $X_4$ 、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $Z_3$ 、 $Z_4$ で示されるハロゲン原子としては、よう素、臭素、塩素、などが例示される。また、アリールスルホニルオキシ基としては、ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基などが、アルキルスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、などが例示される。

【0166】 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ で示されるホウ酸基、ホウ酸エステル基としては、ホウ酸基、ジメチルホウ酸エステル、エチレンホウ酸エステル、トリメチレンホウ酸エステルなどが例示される。

【0167】Ni触媒の存在下反応させる例としては例えば上述のNi(0)触媒により重合する方法が挙げられる。ニッケル触媒としては、エチレンビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル錯体、テトラキス(トリフェニルホスフィン)ニッケル錯体、ビス(シクロオクタジエニル)ニッケル錯体、などが例示される。

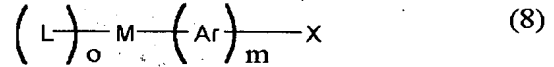
【0168】Pd触媒の存在下反応させる例としては、例えば、上記Suzukiカップリング反応が挙げられる。パラジウム触媒としては、酢酸パラジウム、パラジウム[テトラキス(トリフェニルホスフィン)]錯体、ビス(トリシクロヘキシルホスフィン)パラジウム錯体などが例示される。

【0169】本発明の高分子発光体の製造方法により、3重項励起状態からの発光を示す金属錯体構造をポリマーの主鎖あるいは側鎖に有する高分子発光体が容易に合成でき、工業的に非常に有利である。

【0170】次に本発明の錯体について説明する。本発明の錯体は、反応性官能基としての臭素原子、塩素原子、よう素原子、アリールスルホニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基等を有する配位子を持ち、イリジ

ウム、白金、ユーロピウムまたは金を中心金属とする新規な錯体であり、本発明の高分子発光体の原料の単量体となりうる錯体である。該錯体は上記公知の錯体が反応性官能基を有さず、誘導体に変換したり、ポリマー合成のための単量体として用いることが困難であるという問題を解決したものである。

【0171】本発明の錯体は、一般式(8)

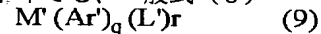


(式中、L、M、Ar、m、oは、前記と同じ。Xは、ハロゲン原子、アリールスルホニルオキシ基、またはアルキルスルホニルオキシ基である。)で示される錯体である。

【0172】Xで示されるハロゲン原子としては、よう素、臭素、塩素、などが例示される。また、アリールスルホニルオキシ基としては、ペンタフルオロフェニルスルホニルオキシ基、パラトルエンスルホニルオキシ基などが、アルキルスルホニルオキシ基としては、メタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基、などが例示される。

【0173】中でも、一般式(8)で表される錯体のXを全て水素原子とした錯体の1重項状態と3重項状態のエネルギーを、B3LYP法で計算したとき、1重項状態と3重項状態のエネルギーの差が6eV以下であることを特徴とする錯体が好ましくより好ましくは4eV以下、さらに好ましくは2eV以下である。

【0174】中でも、一般式(9)



(式中、M'はイリジウム原子、白金原子または金原子を示す。Ar'は、同一または相異なり、窒素原子と炭素原子でM'と結合して5員環を形成する2座配位子であって、少なくとも1つの臭素原子を有する2座配位子である。L'はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、複素環配位子、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子である。qは、1~3の整数を示す。rは、0~2の整数を示す。)で表される錯体が好ましい。

【0175】一般式(9)で示される錯体の配位子Ar'の具体例としては、Mと結合する炭素原子に水素原子が付加した形(Ar'H)で例示すると、2-メタブロモフェニルピリジン、2-(メタブロモ-パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(5-プロモ-4-チオフエン-2-イル)ピリジン、2-(5-プロモ-4-フェニルチオフエン-2-イル)ピ



リジン、2-メタプロモフェニルベンゾオキサゾール、2-(メタプロモ-パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-メタプロモフェニルベンゾチアゾール、2-(メタプロモ-パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(6-プロモベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン、2-プロモ-7,8,12,13,17,18-ヘキサキスエチル-21H,23H-ポルフィリン、6-プロモ-1,10-フェナントロリン、ベンゾイル-パラプロモベンゾイル-メタン、(4-プロモテノイル)トリフルオロアセトン、などが例示され、2-メタプロモフェニルピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-メタプロモフェニルベンゾオキサゾール、2-メタプロモフェニルベンゾチアゾールなどが好ましい。

【0176】一般式(9)で示される錯体の配位子Ar'はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリール基等の置換基を有していてもよい。

【0177】Ar'の置換基の具体例としては以下のとおりである。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などが、アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、2,3,4-トリメチル-3-ペンチル基、2,4-ジメチル-3-ペンチル基などが、アルケニル基としては2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基などが、アラルキル基としてはベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基などが、アリールチオ基としてはチオフェニル基などが、アリールアルケニル基としてはトランスβスチリル基、3-フェニル-1-プロペニル基などが、環状アルケニル基としては、1-シクロヘキセニル基などが、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、t-ブトキシ基などが、アリールオキシ基としてはフェノキシ基、ナフチルオキシ基、ジフェニルオキシ基などが、アルキルオキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブチルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基としてはベンジルオキシカルボニル基などが、アリールオキシカルボニル基としては、フェニルオキシカルボニル基などが、アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フリル基などが、それぞれ例示される。

【0178】また、上記のハロゲン原子以外の置換基は、たとえば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、t-ブトキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基；メチル基、エチ

ル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-アミル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基などの低級アルキル基；n-プロピルチオ基、t-ブチルチオ基などの低級アルキルチオ基；フェニルチオ基などのアリールチオ基、ニトロ基、水酸基などで置換されていてもよい。

【0179】また、上記式(9)のL'において、アルキル基、アリール基、複素環配位子、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミド基、イミド基、アルコキシ基、アルキルメルカプト基、カルボニル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子またはスルフィド配位子で示される配位子としては、上記式(6)中のLに例示のものと同様である。

【0180】本発明の錯体(9)の具体例としては、例えば、中心金属M'がイリジウム原子のものとしては、トリス(2-メタプロモフェニルピリジン)イリジウム(III)、ビス(2-メタプロモフェニルピリジン)(フェニルピリジン)イリジウム(III)、(2-メタプロモフェニルピリジン)ジ(フェニルピリジン)イリジウム(III)、ビス(7-プロモベンゾ[h]キノリン)アセチルアセトナートイリジウム(III)、ビス{2-(5-プロモチオフェン-2-イル)ピリジン}アセチルアセトナートイリジウム(III)、ビス(2-(3-プロモフェニル)ベンゾオキサゾール)アセチルアセトナートイリジウム(III)、ビス(2-(3-プロモフェニル)ベンゾチアゾール)アセチルアセトナートイリジウム(III)、ビス{2-(5-プロモベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン}アセチルアセトナートイリジウム(III)等が挙げられる。

【0181】また、中心金属M'が白金原子のものとしては、ビス(2-メタプロモフェニルピリジン)プラチナ(II)、(2-メタプロモフェニルピリジン)(フェニルピリジン)プラチナ(II)、(7-プロモベンゾ[h]キノリン)アセチルアセトナートプラチナ(II)、{2-(5-プロモチオフェン-2-イル)ピリジン}アセチルアセトナートプラチナ(II)、(2-(3-プロモフェニル)ベンゾオキサゾール)アセチルアセトナートプラチナ(II)、(2-(3-プロモフェニル)ベンゾチアゾール)アセチルアセトナートプラチナ(II)、{2-(5-プロモベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン}アセチルアセトナートプラチナ(II)等が挙げられる。

【0182】また、中心金属M'が金原子のものとしては、トリス(2-メタプロモフェニルピリジン)金(III)、ビス(2-メタプロモフェニルピリジン)(フェニルピリジン)金(III)、(2-メタプロモフェニルピリジン)ジ(フェニルピリジン)金(III)、ビス(7-プロモベンゾ[h]キノリン)アセチルアセトナート金(III)、ビス{2-(5-プロモチオフェン-2-イル)ピリジン}アセチル

10

20

30

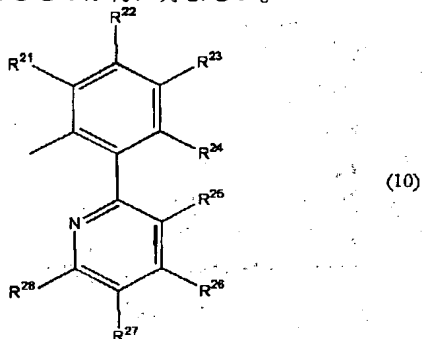
40

50

アセトナート金(III)、ビス(2-(3-プロモフェニル)ベンゾオキサゾール)アセチルアセトナート金(III)、ビス(2-(3-プロモフェニル)ベンゾチアゾール)アセチルアセトナート金(III)、ビス(2-(5-プロモベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン)アセチルアセトナート金(III)等が挙げられる。

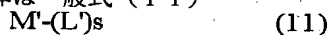
【0183】また、中心金属M' がユーロピウム原子のものとしては、(6-プロモ-1,10-フェナントロリン)トリス(ジベンゾイルメタン)ユーロピウム(III)、(6-プロモ-1,10-フェナントロリン)トリス[(4-プロモテノイル)トリフルオロアセトン]ユーロピウム(III)、などが挙げられる。

【0184】中でもAr'が一般式(10)で示される2座配位子であり、R<sup>21</sup>~R<sup>28</sup>の1つ以上が臭素原子であるものがより好ましく、R<sup>23</sup>が臭素原子で、他が水素原子であるものが特に好ましい。



(式中、R<sup>21</sup>~R<sup>28</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリールチオ基、アリールアルケニル基、環状アルケニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、またはアリール基を示す。R<sup>21</sup>~R<sup>28</sup>のうち少なくとも1つは臭素原子である。) R<sup>21</sup>~R<sup>28</sup>の具体例は、前述の一般式(9)で示される錯体の配位子Ar'の置換基の具体例と同じである。

【0185】次に本発明の錯体の製造方法について一般式(8)の錯体の製造方法を例にとり説明する。一般式(8)の錯体は一般式(11)



(式中L'は、式(9)のL'と同じ意味である。sは、0~3の整数を示す。)で示される錯体と、Ar' H (12)

(式中、Ar'は式(9)のAr'と同じ意味であり、Ar' HはAr'のM'と結合する炭素原子に水素原子が付加していることを意味する。)で示される化合物とを反応させることにより製造できる。

【0186】L'としては、カルボキシル基、ジケトナート配位子、アミド基、イミド基、カルボニル配位子、

アレーン配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子、スルフィド配位子など、比較的弱く中心金属に結合しているため、交換反応がスムーズに進行する配位子が好ましい

【0187】上記Ar' Hは市販の試薬を用いてもよいし、また、公知の方法により製造することもできる。

【0188】本発明の製造方法において、錯体(11)と配位子(12)の量比は、調製する目的の錯体によって異なるが、モル比で、およそ錯体/配位子=1/0.5~1/10での範囲である。

【0189】また、反応は、通常溶媒中で行われる。溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ターシャリーブチルメチルエーテル、ジオキサン、などのエーテル系溶媒、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶媒、酢酸エチルエステル、プロピオン酸メチルエステル、などのエステル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、などのハロゲン系溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン、ジエチルケトンなどのケトン系溶媒、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール系溶媒、などが用いられる。溶媒の使用量は、特に制限されないが、通常、原料である錯体類と配位子類の合計重量に対して通常重量比で10~500倍程度である。

【0190】反応温度は、特に限定されないが、通常50~350℃付近で反応させる。反応時間は、特に限定されないが、通常30分間から30時間程度である。

【0191】合成操作としては、フラスコ内に溶媒を投入しこれを攪拌しながら、不活性ガス、例えば、窒素ガスやアルゴンガス、でバブリングなどにより脱気した後、錯体(11)と配位子(12)を投入する。攪拌しながら不活性ガス雰囲気下で配位子交換される温度まで昇温し、保温攪拌する。反応の終点は、TLCモニターや高速液体クロマトグラフィーにより原料の減少が停止することや、どちらかの原料の消失をもって決定することができる。

【0192】反応混合液からの目的物の取り出しと精製については、錯体によって異なり、通常の錯体精製の手法が使われる。

【0193】例えば、錯体に対して貧溶媒である1規定の塩酸水溶液を投入し錯体を析出させ、これをろ過して取りこの固体をジクロロメタンやクロロホルムなどの有機溶媒に溶かす。この溶液をろ過して不溶物を除去し再度濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ジクロロメタン溶出)により精製し、目的物の分画溶液を集め、例えば、メタノール(貧溶媒)を適量加え、濃縮し目的物錯体を析出させ、これをろ過して乾燥させ錯体を得る。尚、本発明の錯体(9)および(10)の製造方法は上記方法に限定されない。

【0194】本発明の錯体を単量体として用いることにより、高分子発光体を製造することができる。

【0195】次に、本発明の高分子LEDについて説明する。本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に発光層を有する高分子LEDであり、該発光層が本発明の高分子発光体を含むことを特徴とする。

【0196】また、本発明の高分子LEDとしては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子LED等が挙げられる。また、上記少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して導電性高分子を含む層を設けた高分子LED；少なくとも一方の電極と発光層との間に該電極に隣接して平均膜厚2nm以下のバッファ層を設けたLEDが挙げられる。

【0197】具体的には、以下のa)～d)の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

【0198】ここで、発光層とは、発光する機能を有する層であり、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層であり、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層である。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

【0199】また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層(正孔注入層、電子注入層)と一般に呼ばれることがある。

【0200】さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

【0201】積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0202】本発明において、電荷注入層(電子注入層、正孔注入層)を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0203】例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

- e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極

- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

【0204】電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

【0205】上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5}$  S/cm以上 $10^3$  S/cm以下であることが好ましく、発光画面素子のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}$  S/cm以上 $10^2$  S/cm以下がより好ましく、 $10^{-5}$  S/cm以上 $10^1$  S/cm以下がさらに好ましい。

【0206】通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}$  S/cm以上 $10^3$  S/cm以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

【0207】ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

【0208】電荷注入層の膜厚としては、例えば1nm～100nmであり、2nm～50nmが好ましい。

【0209】電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン(銅フタロシアニンなど)、カーボンなどが

例示される。

【0210】膜厚2 nm以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚2 nm以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

【0211】具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

q) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/発光層/陰極

r) 陽極/発光層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

s) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/発光層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

t) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/陰極

u) 陽極/正孔輸送層/発光層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

v) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

w) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/陰極

x) 陽極/発光層/電子輸送層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

y) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/発光層/電子輸送層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

z) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/陰極

aa) 陽極/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

ab) 陽極/膜厚2 nm以下の絶縁層/正孔輸送層/発光層/電子輸送層/膜厚2 nm以下の絶縁層/陰極

【0212】高分子LED作成の際に、本発明の有機溶媒可溶性の高分子発光体を用いることにより、溶液から成膜する場合、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、また電荷輸送材料や発光材料を混合した場合においても同様な手法が適用でき、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0213】発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nmから1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0214】本発明の高分子LEDにおいては、発光層

に上記高分子発光体以外の発光材料を混合して使用してもよい。また、本発明の高分子LEDにおいては、上記高分子発光体以外の発光材料を含む発光層が、上記高分子発光体を含む発光層と積層されていてもよい。

【0215】該発光材料としては、公知のものが使用できる。低分子化合物では、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサンテン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルプタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

【0216】具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

【0217】本発明の高分子LEDが正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

【0218】具体的には、該正孔輸送材料として、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0219】これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。低分子の正孔輸送材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

【0220】ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

【0221】ポリシランもしくはその誘導体としては、

ケミカル・レビュー (Chem. Rev.) 第89巻、1359頁 (1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

【0222】ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

【0223】正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

【0224】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0225】溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0226】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

【0227】正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

【0228】本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノ

ンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

【0229】具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

【0230】これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノロン、アントラキノロン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

【0231】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0232】溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および/または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0233】溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

【0234】混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェ

10

20

30

40

50

ンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0235】電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1  $\mu$ mであり、好ましくは2 nm~500 nmであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0236】本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、該高分子LEDの各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0237】通常、陽極および陰極からなる電極のうち少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜(NE-SAなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0238】陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10  $\mu$ mであり、好ましくは20 nm~1  $\mu$ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

【0239】また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けてもよい。

【0240】本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナ

ジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イットルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0241】陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10 nmから10  $\mu$ mであり、好ましくは20 nm~1  $\mu$ mであり、さらに好ましくは50 nm~500 nmである。

【0242】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚2 nm以下の層を設けても良く、陰極作製後、該高分子LEDを保護する保護層を装着していてもよい。該高分子LEDを長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0243】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スパーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0244】本発明の高分子発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置または液晶表示装置のバックライトに用いることができる。本発明の高分子LEDを用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一

方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/Offできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる高分子発光体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは発光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFTなどと組み合わせてアクティブ駆動しても良い。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

【0245】さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

#### 【0246】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0247】ここで、数平均分子量については、クロロホルムを溶媒として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によりポリスチレン換算の数平均分子量を求めた。

#### 【0248】実施例1

<2-（プロモフェニル）ピリジンの製造> 2-フェニルピリジン3g（19.3mmol）と鉄粉40mg（0.716mmol）を混合し攪拌した。0℃に冷却し攪拌しながら臭素4.0g（25mmol）を発熱に注意しながら滴下し、90℃まで昇温して10時間攪拌した。反応終了後この反応混合液を、クロロホルムに溶かし溶液にし、5%チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄した。クロロホルム溶液を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、濃縮し、残滓をシリカゲルカラムクロマトにより精製し目的の2-（プロモフェニル）ピリジンを得た。収量は1.6g（6.83mmol）で、収率は35.4%であった。LC-MSによりMは234.0であった。

【0249】<トリス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）の製造> トリスアセチルアセト

ナートイリジウム（III）錯体50mg（0.1021mmol）と2-プロモフェニルピリジン95.6mg（0.4084mmol）およびグリコール20mlを50mlのナスフラスコに投入し10時間還流した。この反応液に1規定塩酸水溶液100mlを加え、30分間攪拌した。析出した固体をろ過して取り、再び再少量の塩化メチレンに溶かして溶液にした。この溶液をシリカゲルカラムクロマトろ過し、余ったイリジウム錯体由来の金属分解物を除去した。この後、得られた溶液を途中で濃縮しメタノールを加え析出してくる黄色固体をろ過して回収した。目的物であるトリス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）10.12mg（0.0113mmol）を得た。収率は11.1%であった。FD-MSによりMは893であった。

#### 【0250】実施例2

<ビス（2-（フェニル）ピリジン）モノ（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）の製造> トリスアセチルアセトナートイリジウム（III）錯体0.642g（1.31mmol）と2-（プロモフェニル）ピリジン0.41g（1.75mmol）と2-（フェニル）ピリジン0.54g（3.5mmol）およびグリコール50mlを100mlのナスフラスコに投入し10時間還流した。この反応液に1規定塩酸水溶液100mlを加え、30分間攪拌した。析出した固体をろ過して取り、再び再少量の塩化メチレンに溶かして溶液にした。この溶液をシリカゲルカラムクロマトろ過し、余ったイリジウム錯体由来の金属分解物を除去した。この後、得られた溶液を途中で濃縮しメタノールを加え析出してくる黄色固体をろ過して回収した。ビス（2-（フェニル）ピリジン）モノ（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）が主成分となる混合物0.13g（0.177mmol相当）を得た。収率は、約13.5%であった。FD-MSより、主成分のMは、733であった。この混合物とは、トリス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体4）、モノ（2-（フェニル）ピリジン）ビス（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（II）錯体（錯体3）、ビス（2-（フェニル）ピリジン）モノ（2-（プロモフェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体2）、トリス（2-（フェニル）ピリジン）イリジウム（III）錯体（錯体1）の混合物である。FD-MSにより、それぞれの比率を求めると、以下の表1のとおりであった。

#### 【0251】

##### 【表1】



	ピーク比	組成比 (%)	備考
錯体1	31	12.2	反応しないで系外へ排出される
錯体2	86	33.7	分子の末端に反応する
錯体3	100	39.2	
錯体4	38	14.9	

## 【0252】実施例3

<高分子発光体1の合成> 9, 9-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン0.403g (0.735mmol) とN-オクチル-3, 6-ジプロモカルバゾール0.321g (0.735mmol) とビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III) 0.022g (0.03mmol: この化合物はトリス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、モノ(2-(フェニル)ピリジン)ビス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、トリス(2-(フェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体の混合物であり、仕込みに際しては、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)の分子量733を用いた。)と2, 2'-ビピリジル0.55g (3.5mmol)を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g (3.5mmol)加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、窒素雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール150ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約30分攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.11gを得た。この重合体を高分子発光体1と呼ぶ。

【0253】高分子発光体1のポリスチレン換算重量平均分子量は、 $4.4 \times 10^5$ であり、数平均分子量は、 $1.9 \times 10^5$ であった。

【0254】高分子発光体1は、9, 9-ジオクチル-2, 7-フルオレン、N-オクチル-3, 6-カルバゾール、およびトリス(2-(フェニル)ピリジン)イリ

ジウム(III)錯体を繰り返し単位とする共重合体である。

## 【0255】実施例4

<高分子発光体2の合成> 9, 9-ジオクチル-2, 7-ジプロモフルオレン0.403g (0.735mmol) とN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチル-4-プロモフェニル)ベンジジン0.496g (0.735mmol) とビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III) 0.022g (0.03mmol: この化合物はトリス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、モノ(2-(フェニル)ピリジン)ビス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、トリス(2-(フェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体の混合物であり、仕込みに際しては、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)の分子量733を用いた。)と2, 2'-ビピリジル0.55g (3.5mmol)を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g (3.5mmol)加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、窒素雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール150ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約30分攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.35gを得た。この重合体を高分子発光体2と呼ぶ。

【0256】高分子発光体2のポリスチレン換算重量平均分子量は、 $3.6 \times 10^5$ であり、数平均分子量は、 $1.8 \times 10^4$ であった。



【0257】高分子発光体2は、9,9-ジオクチル-2,7-フルオレン、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)ベンジジン、およびトリス(2-(フェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体を繰り返し単位とする共重合体である。

#### 【0258】実施例5

＜高分子発光体3の合成＞9,9-ジオクチル-2,7-ジプロモフルオレン0.806g(1.47mmol)とビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)0.022g(0.03mmol:この化合物はトリス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、モノ(2-(フェニル)ピリジン)ビス(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体、トリス(2-(フェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体の混合物であり、仕込みに際しては、ビス(2-(フェニル)ピリジン)モノ(2-(プロモフェニル)ピリジン)イリジウム(III)の分子量733を用いた。)と2,2'-ビピリジル0.55g(3.5mmol)を反応容器に仕込んだ後、反応系内を窒素ガスで置換した。これに、あらかじめアルゴンガスでバブリングして、脱気したテトラヒドロフラン(脱水溶媒)40mlを加えた。次に、この混合溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を0.96g(3.5mmol)加え、室温で10分間攪拌した後、60℃で8時間反応した。なお、反応は、窒素雰囲気中で行った。反応後、この溶液を冷却した後、25%アンモニア水10ml/メタノール150ml/イオン交換水50ml混合溶液中にそそぎ込み、約30分攪拌した。次に、生成した沈殿を濾過し、回収した。この沈殿を乾燥した後、クロロホルムに溶解した。この溶液を濾過し、不溶物を除去した後、この溶液をメタノール中にそそぎ込み、再沈して、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥して、重合体0.11gを得た。この重合体を高分子発光体3と呼ぶ。高分子発光体3のポリスチレン換算重量平均分子量は、 $7.6 \times 10^4$ であり、数平均分子量は、 $1.2 \times 10^4$ であった。

【0259】高分子発光体3は、9,9-ジオクチル-\*

\*2,7-フルオレンおよびトリス(2-(フェニル)ピリジン)イリジウム(III)錯体を繰り返し単位とする共重合体である。

#### 【0260】実施例6

＜高分子LED>スパッタ法により150nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron)を用いてスピンコートにより50nmの厚みで成膜し、ホットプレート上で120℃で5分間乾燥した。次に、高分子発光体1の0.5wt%クロロホルム溶液を用いてスピンコートにより約70nmの厚みで成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、陰極バッファ層として、フッ化リチウムを0.4nm、陰極として、カルシウムを25nm、次いでアルミニウムを40nm蒸着して、高分子LEDを作成した。蒸着のときの真空度は、すべて $1 \sim 8 \times 10^{-6}$  Torrであった。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子発光体1からのEL発光が得られた。EL発光の強度は電流密度にほぼ比例していた。

#### 【0261】実施例6

＜項間交差の計算実施例＞トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体の最低3重項励起状態の構造を、B3LYP法により、LANL2MB基底関数を用いて求めた。その構造について、さらにB3LYP/LANL2MBレベルのTDDFT法により、最低一重項励起状態-最低3重項励起状態間のエネルギー差を求めたところ、0.87eVであった。計算にはGaussian98プログラムを用いた。

#### 【0262】

【発明の効果】本発明の高分子発光体は、3重項発光錯体構造を分子内に有し、工業的に簡便な、スピンコート法、インクジェット法、印刷法などの塗布法により発光層を形成しうる。また、本発明の高分子発光体は、3重項発光錯体を含んでおり、高い発光効率を示しうる。したがって、本発明の高分子発光体は高分子LEDの発光材料などに好適に用いることができる。また、本発明の製造方法によって、該高分子発光体を容易に製造することができる。また、本発明の高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 土居 秀二  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内  
(72)発明者 栗田 靖之  
茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB18 DB03  
4C055 AA01 BA13 BB07 BB14 CA01  
DA01 GA02  
4H050 AA01 AA03 AB92 WB11 WB14  
WB21